

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-027829

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

G03G 9/10

G03G 15/08

(21)Application number : 2000-135441

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.2000

(72)Inventor : MATSUDA HIROAKI

SUZUKI MASANORI

SUGIYAMA AKIYOSHI

HIGUCHI HIROTO

SUGIYAMA KOSHIN

(30)Priority

Priority number : 11128879 Priority date : 10.05.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC IMAGE FORMING METHOD, ELECTROPHOTOGRAPHIC IMAGE FORMING DEVICE, ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, ELECTROPHOTOGRAPHIC TWO- COMPONENT DEVELOPER AND VESSEL HOUSING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance developing ability, to prevent the sticking of a carrier and to form a high grade image free from defects such as voids.

SOLUTION: A latent image formed on a latent image support is developed with a toner in a two-component developer comprising a carrier and the toner carried on a developer support to form an electrophotographic image. The interval between the surface of the latent image support and the surface of the developer support is 0.1-0.5 mm. The carrier is obtained by coating a core material with a polysiloxane resin containing at least oxygen and silicon atoms as constituent elements in an O to Si ratio of 2.1-4.0 and the specific resistance of the carrier is 10<sup>9</sup>-10<sup>16</sup>Ω cm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-27829

(P2001-27829A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 G 9/113		G 0 3 G 9/10	3 5 2 2 H 0 0 5
9/10			2 H 0 7 7
15/08	5 0 6	15/08	5 0 6 A
	5 0 7		5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-135441 (P2000-135441)

(22) 出願日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(31) 優先権主張番号 特願平11-128879

(32) 優先日 平成11年5月10日 (1999.5.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000008747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 松田 清明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 鈴木 政則

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、電子写真用キャリア、電子写真用二成分現像剤、および該現像剤が収納された容器

## (57) 【要約】

【課題】 現像能力が高く、かつキャリア付着等が発生せず、白抜けのような異常画像のない高品位な画像を形成する電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、電子写真用二成分現像剤および電子写真用キャリアおよび該現像剤が収納された容器を提供すること。

【解決手段】 キャリアとトナーとからなる二成分現像剤を用いて、潜像担持体に形成された潜像を現像剤担持体上に担持されたトナーで現像する電子写真画像形成方法において、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔が0.1～0.5 mmであって、かつ構成元素として少なくとも酸素原子と珪素原子とをO/Si = 2.1～4.0の比で含むポリシロキサン樹脂で芯材が被覆され、比抵抗が $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であるものをキャリアとして用いることを特徴とする電子写真画像形成方法。

(2)

特開2001-27829

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリアとトナーとからなる二成分現像剤を用いて、潜像担持体に形成された潜像を現像剤担持体上に担持されたトナーで現像する電子写真画像形成方法において、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔が0.1～0.5mmであって、かつ構成元素として少なくとも酸素原子と珪素原子とをO/Si=2.1～4.0の比で含むポリシロキサン樹脂で芯材が被覆され、比抵抗が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であるものをキャリアとして用いることを特徴とする電子写真画像形成方法。

【請求項2】 キャリアの流動度が20～40秒/50gであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真画像形成方法。

【請求項3】 ポリシロキサン樹脂が構成元素として窒素原子と珪素原子を含み、その比がN/Si=0.1～4.0であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真画像形成方法。

【請求項4】 芯材を樹脂で被覆されてなり、比抵抗が $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ で、芯材を構成元素として少なくとも酸素原子と珪素原子とをO/Si=2.1～4.0の比で含むポリシロキサン樹脂で被覆されてなることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項5】 流動度が20～40秒/50gであることを特徴とする請求項4に記載の電子写真用キャリア。

【請求項6】 ポリシロキサン樹脂が構成元素として窒素原子と珪素原子を含み、その比がN/Si=0.1～4.0であることを特徴とする請求項5に記載の電子写真用キャリア。

【請求項7】 請求項4乃至請求項6の何れか1に記載のキャリアとトナーとからなることを特徴とする電子写真用二成分現像剤。

【請求項8】 請求項7に記載の電子写真用二成分現像剤が収納されたことを特徴とする容器。

【請求項9】 請求項8に記載の容器が装着されたことを特徴とする電子写真画像形成装置。

【請求項10】 潜像担持体と現像剤担持体とを有し、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔が0.1～0.5mmであることを特徴とする請求項9に記載の電子写真画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二成分現像剤を用いた電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、電子写真用キャリア、電子写真用二成分現像剤および該現像剤が収納された容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法として多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質の特性を利用し、その光導電性物質を含有させた感光体上に種々の手段に

より電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤で現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材に現像剤像を転写した後、熱・圧力等により転写材上に現像剤画像を定着して複写物を得るものである。近年、電子写真法を用いた機器は従来の複写機以外にプリンターやファクシミリ等多数になってきている。この中では、複写機、プリンターの分野では、より高速化・安定化が常に望まれている。これら高速複写機あるいは高速プリンターにおいては、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤を用いる二成分現像方式が主流である。

【0003】このような複写機およびプリンターの高速化が進む中で、最大の課題は安定かつ高効率な現像能力の確保である。その対策の一つに、潜像担持体と現像剤担持体との間隔いわゆるギャップを極力狭めることによって現像電界を強調してトナーの現像能力を向上させることが考えられている。しかしながら本発明者等による解析結果によると、該ギャップを狭めると、現像剤担持体上に担持された現像剤の量を制御する部材（ドクターブレードと称する）と現像領域との間に現像剤が溜りやすくなって現像剤の動きが悪くなり、その状態で現像バイアスが印加されると、キャリアの電気抵抗が低い場合、キャリアに対して選択的に電荷注入が起こり、潜像担持体の画像部に、トナーではなく、キャリアが現像されキャリア付着が発生しやすくなってしまうことが判明した。このようなキャリア付着が起こると、潜像担持体に付着したキャリアが転写時に転写材との間のスペーサーとなってしまうため、画像部が白抜けしてしまうという問題となる。

【0004】このように、潜像担持体と現像剤担持体とのギャップを狭めた場合に、発生が予想されるキャリア付着を防止するための提案は未だなされていない。但し、潜像担持体と現像剤担持体とのギャップを狭めることを意識せずに、キャリア付着を防止する目的から、キャリアそのものの電気抵抗を約 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上に高くするという提案は、従来からなされている。例えば特開平7-234548号公報では、高抵抗の被覆樹脂を使用し、それによって芯材をほぼ全体にわたって被覆して高抵抗のキャリアを得ることが提案されている。この提案技術によれば確かに、キャリア付着を軽減する効果は見られるが、現像能力が低くなり、充分な画像濃度が得られなくなるという問題点が発生するようになった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を解決し、現像能力が高く、かつキャリア付着等が発生せず、白抜けのような異常画像のない高品位な画像を形成しうる電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、電子写真用二成分現像剤および電子写真用キャリアおよび該現像剤が収納された容器を提供することを目的とする。

【0006】

(3)

特開2001-27829

3

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の  
 (1)「キャリアとトナーとからなる二成分現像剤を用いて、潜像担持体に形成された潜像を現像剤担持体上に担持されたトナーで現像する電子写真画像形成方法において、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔が0.1~0.5mmであって、かつ構成元素として少なくとも酸素原子と珪素原子とをO/Si=2.1~4.0の比で含むポリシロキサン樹脂で芯材が被覆され、比抵抗が $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であるものをキャリアとして用いることを特徴とする電子写真画像形成方法」、(2)「キャリアの流動度が20~40秒/50gであることを特徴とする前記第(1)項に記載の電子写真画像形成方法」、(3)「ポリシロキサン樹脂が構成元素として窒素原子と珪素原子を含み、その比がN/Si=0.1~4.0であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の電子写真画像形成方法」により達成される。

【0007】また、上記課題は、本発明の、(4)「芯材を樹脂で被覆されてなり、比抵抗が $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ で、芯材を構成元素として少なくとも酸素原子と珪素原子とをO/Si=2.1~4.0の比で含むポリシロキサン樹脂で被覆されてなることを特徴とする電子写真用キャリア」、(5)「流動度が20~40秒/50gであることを特徴とする前記第(4)項に記載の電子写真用キャリア」、(6)「ポリシロキサン樹脂が構成元素として窒素原子と珪素原子を含み、その比がN/Si=0.1~4.0であることを特徴とする前記第(5)項に記載の電子写真用キャリア」により達成される。

【0008】さらにまた、上記課題は、本発明の、(7)「前記第(4)項乃至前記第(6)項の何れか1に記載のキャリアとトナーとからなることを特徴とする電子写真用二成分現像剤」により達成される。

【0009】さらにまた、上記課題は、本発明の、(8)「前記第(7)項に記載の電子写真用二成分現像剤が収納されたことを特徴とする容器」により達成される。

【0010】さらにまた、上記課題は、本発明の、(9)「前記第(8)項に記載の容器が装着されたことを特徴とする電子写真画像形成装置」、(10)「潜像担持体と現像剤担持体とを有し、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔が0.1~0.5mmであることを特徴とする前記第(9)項に記載の電子写真画像形成装置」により達成される。

【0011】すなわち、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤を用いて、潜像担持体に形成された潜像を現像剤担持体上に担持されたトナーで現像する電子写真画像形成方法において、該潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔を0.1~0.5mmとし、かつキャリアとして比抵抗が

4

$10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ で、表面が少なくとも酸素原子と珪素原子との比がO/Si=2.1~4.0の条件を満たすポリシロキサン樹脂で芯材を少なくとも被覆したものをを用いると、前記課題を解決できることを確認し、本発明に至った。

【0012】本発明では、潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔及び二成分現像剤を構成するキャリアの条件を特定し、それらを組み合わせることによって、トナーの高い現像能力と高品位な画像を得ることができた。すなわち本発明においては、潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔は0.1~0.5mmの範囲であり、さらに0.2~0.4mmの範囲であることが好ましい。潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔が0.5mm以下であると、現像バイアスによる現像電界が適切に得られ、また0.1mm以上であると感光体の軸方向に対して精度よく間隔の管理ができて、軸方向での画像濃度偏差が適切になるため画像の均一性が得られやすくなる。

【0013】潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔を0.1~0.5mmと狭めるだけでは、先述のように、キャリア付着による画像部白抜けの発生の防止に不十分である。したがって本発明においては、用いるキャリアの電気抵抗の適正化をはかり、キャリアの比抵抗を $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ にすることによって、画像部白抜けの発生現象を防止することを可能にした。ここで、キャリアの比抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であると、現像領域での現像電界が弱められることもなく、十分な画像濃度が得られ、キャリアの比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であると、電荷注入が起らない。キャリアの比抵抗としては、特に $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましい。

【0014】ここで、キャリアの比抵抗の測定方法を、図1に基いて説明する。セルAにキャリアを充填し、これに接するように電極(1)および(2)を接続し、この電極間に電圧を印加する。その際流れる電流を測定し、比抵抗を求める。この方法はキャリアが粉体であるために充填率に変化を生じ、それが原因で比抵抗が変化することがあるので注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は充填キャリアと電極との接触面積S=約4.0cm<sup>2</sup>、厚さ=約2mm、上部電極(2)の荷重275g、印加電圧500Vとした。

【0015】さらに、キャリアの電気抵抗の適正化をはかり、比抵抗を $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ にするために、キャリアとして表面が少なくとも酸素原子と珪素原子との比がO/Si=2.1~4.0の条件を満たすポリシロキサン樹脂で少なくとも被覆したものをを用いることが、画像部白抜けの発生現象を防止するのに必要であることを確認した。

【0016】またこの樹脂を用いると、キャリアの流動性の向上にも有効であり、現像領域での現像剤の攪拌運動が活性化され、それにより現像可能なトナーが随時、

5

潜像担持体の画像部に搬送されるため充分な画像濃度が得られやすくなる。現像剤の動きが活発化しているため選択的な電荷注入が起きにくく、キャリア付着余裕度が向上している。

【0017】さらに、本発明者等は、キャリアの流動性が現像剤溜りにおける現像剤の運動を活性化するために重要な因子であることを認識し、キャリアの流動度が20〜40秒/50gのものが本発明の課題解決のためにより一層好ましいことを確認した。現像剤溜りでの現像剤の運動の活性化がキャリア付着抑制に有効であるというメカニズムは以下のように考えられる。現像剤溜りで攪拌運動が鈍化した現像剤というのは、現像剤担持体からの脱束から外れている場合が多いために、そのまま潜像担持体表面に移行しやすくなり、また一方、現像剤溜りで動きが鈍化したキャリアでは現像バイアスから電荷注入が選択的に発生しやすいことも考えられる。

【0018】キャリアの流動度が40秒以下にすると流動性が良くなって、捕給されたトナーに対して摩擦帯電付与を円滑に行なうことができ、本発明の潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔に関する0.5mm以下の条件がより一層有効に働き、キャリアの流動度が20秒以上であるため、キャリアの滑り性が制御されて現像剤の摩擦抵抗を利用した現像剤の搬送がうまくいくといった利点がある。キャリアの流動度は、50gのキャリアが落下する時間であって、その測定はJIS-Z 2504に基いて、試料を温度23℃±3℃、湿度60%±10%の環境に2時間放置後、行なう。

【0019】次に、本発明のキャリアを構成する被覆材料（コート材）について説明する。前述のように本発明に用いられるキャリアは、酸素原子と珪素原子との比がO/S=2.1〜4.0の条件を満たすポリシロキサン樹脂で被覆されたものであり、該樹脂はシラン化合物から形成される。このような樹脂からなる被覆層はガラスに似た構造をとるために、非常に硬く流動性の高いキャリアを形成することができる。

【0020】本発明に有効に用いられるポリシロキサン樹脂を形成するのに用いるシラン化合物としては、3官能あるいは4官能のシラン化合物を含有することが好ましい。3官能のシラン化合物を以下に例示する。N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、γ-アミノプロピルトリアセトキシシラン、γ-（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリエトキ

(4)

特開2001-27829

6

シシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有化合物；β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリイソプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン等のエポキシ基含有化合物；あるいはγ-イソシアノプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアノプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有化合物；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有化合物；等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。中でも、キャリアとして好ましい正帯電性が得られるアミノ基含有化合物が好ましい。

【0021】4官能シラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、等のシラン化合物、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を挙げることができる。また、それらの加水分解縮合物であってもよい。中でも、被覆膜の形成しやすさの点から、メチルシリケート、エチルシリケートが好ましい。これらのシラン化合物は、キャリア用コート材として、そのまま用いても良いし、更に加水分解させたアルキルシリケートにして用いても良い。

【0022】更に本発明に用いられる前記ポリシロキサン樹脂の中で、特に酸素原子と珪素原子との比がN/S=0.1〜4.0を満たす樹脂を用いると、キャリアとして適切な正帯電性が得られるようになって、好ましく、N/S=0.4〜3.0がさらに好ましい。それによってトナー側としてシャープな帯電量分布を持つようになるためにトナーとしての現像能力が更に向上する。N/Sが0.1以上であると、キャリアとして充分な正帯電性が得られ地肌汚れが発生しにくくなり、一方、N/Sが4.0以下であると、キャリアとしての適当な強さの正帯電性が得られ、帯電量分布も適切で好ましい。

【0023】本発明のキャリア用コート剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤等の無機・有機系各種添加剤を必要に応じて添加することもできる。

【0024】本発明の静電荷像現像用キャリアは、前述のキャリア用コート剤によって芯材をコーティングしたものである。芯材の種類は、特に限定されず、マグネシウム、カルシウム、チタン、ジルコニウム、鉄、バナジウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、スズ等の元素を含む金属粒子、またはこれ

(5)

特開2001-27829

7

8

らの元素の酸化物を含む粒子等が挙げられ、好ましいものとしては、鉄粉、フェライト系金属粉、マグネタイト粉末やガラスビーズ等が使用できる。また、本発明に含まれる静電荷現像剤は、上記キャリアと、公知の磁性・非磁性トナーを含むものである。

【0025】本発明においては、該芯材の粒径として特に限定されるわけではない。芯材は、一般的に通常粒径が小さいものほど1粒子としての磁化が小さくなるために、現像剤担持体の磁気支配から逸脱してキャリア付着しやすい傾向となることが知られている。しかしながら、本発明のキャリアはこのような傾向を示さず、キャリア付着をおこしにくいものであるが、その理由は芯材に前述の特定の被覆材を用いているためであると考えられる。

【0026】キャリア用コート剤をコアにコーティングする方法は特に限定されず、例えばディップコーティング法、スプレーコーティング法、フローコーターを用いる流動スプレーコーティング法等が採用できる。キャリア用コート剤をコーティングした後は、被覆膜の硬化および乾燥を行なうが、加熱、あるいは加熱および加湿を行なえば、さらに速やかに硬化・乾燥が完了する。被覆膜の厚みは2μm以下程度、好ましくは0.1~1μmである。

【0027】以上説明した本発明のキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として電子写真法による画像を\*

\*形成するために用いられる。二成分現像剤中のトナーの混合割合は、通常約3乃至7重量%である。さらにこの二成分現像剤を用いた画像形成方法および画像形成装置については、潜像担持体表面と該現像剤担持体表面との間隔を0.1~0.5mmにする以外の条件として、特に限定的ではない。

【0028】本発明の二成分現像剤は、ボトル、カートリッジあるいはその他の通常用いられる容器に収納され、その現像剤収納容器が流通され、ユーザーが画像形成装置に装着して使用するのが一般的である。

【0029】

【実施例】以下に、実施例をもって本発明の画像形成装置を説明する。但し、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

【キャリアの製造】キャリアA~Fを、芯材とコート液を変えた以外は同じ条件によって製造した。すなわち、まず、芯材とコート液をそれぞれ準備する。次に流動床内の回転式底板ディスクに芯材を仕込み、回転式底板ディスクを毎分150回転で回転させ、芯材の旋回流を形成させた。この旋回流が安定した後、コート液を流動床内の旋回流に向けてスプレーした。このようにして得られたコーティングキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアを得た。

【0030】

#### 1) キャリアA

(芯材)

・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400.同和鉄粉(社製)) 5000部

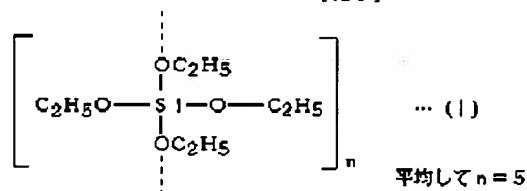
(コート液)

・ジメチルシリコーンレジンS 240部

・下記に示す(1)のエチルシリケート40 (コルコート(株)) 144部

【0031】

※ ※ 【化1】



【0032】

40

・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液) 16.8部

【0033】

★

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【化2】

★ 【0034】

・γアミノプロピルトリエトキシシラン

6部

(KBE903.信越化学工業(株))

【0035】キャリアAの比抵抗は3.98×10<sup>11</sup>Ω・cm、流動度は34.0秒/50gであった。なお、前記のマグネタイトキャリア芯材 (SM-400) の物性を測定し、次のような結果が得られた。

①平均粒径: 4.4μm

②マイクロトラック粒度分布: 4.4μm未満のもの含有率が40%以上であった。

③流動度: 32.2 (秒/50g)

粒度分布: マイクロトラック (LEEDS & NORTHROP製 Typ e 7995) によって測定。

50

(6)

特開2001-27829

9

10

【0036】

## 2) キャリアB

- ・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400. 同和鉄粉(社製)) 5000部
- ・ジメチルシリコーンレジンS 120部
- ・エチルシリケート40 (コルコート(株)) 192部
- ・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液) 16.8部

【0037】

\*  $(C_3H_7)_2 Sn(OCOCH_3)_2$ 

【化3】

\* 【0038】

- ・γアミノプロピルトリエトキシシラン 6部
- (KBE903. 信越化学工業(株))

【0039】得られたキャリアBの比抵抗は6.31× ※た。

10<sup>11</sup>Ω・cmで、流動度は32.4秒/50gであつ ※ 【0040】

## 3) キャリアC

- ・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400. 同和鉄粉(社製)) 5000部
- ・ジメチルシリコーンレジンS 120部
- ・エチルシリケート40 (コルコート(株)) 192部
- ・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液) 16.8部

【0041】

★  $(C_3H_7)_2 Sn(OCOCH_3)_2$ 

【化4】

★ 【0042】

- ・γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン 6.0部

【0043】得られたキャリアCの比抵抗は5.01× ☆ 【0044】4) キャリアD

10<sup>11</sup>Ω・cmで、流動度は32.9秒/50gあつ 【コート液aの調整】次の材料をホモミキサーで充分に

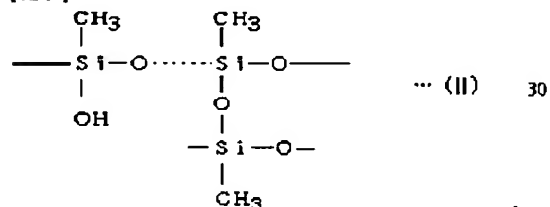
た、 ☆ 分散して、コート液aを準備する。

- ・下記に示す(II)のジメチルシリコーンレジンS 600部
- (固形分20%のトルエン溶液)

【0045】

◆ 【0046】

【化5】



◆

- ・トルエン 600部
- ・γアミノプロピルトリエトキシシラン 9.7部
- (KBE903. 信越化学工業(株))
- ・カーボンブラック (BP-2000 (キャボット)) 10.2部

【0047】次に下記材料から前記方法によって、キャ\* \*リアDを得る。

- ・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400. 同和鉄粉(社製)) 5000部
- ・コート液a 1220部
- ・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液) 16.8部

【0048】

※ 10<sup>11</sup>Ω・cmで、流動度は38.6秒/50gあつ

【化6】

た。

 $(C_3H_7)_2 Sn(OCOCH_3)_2$  【0050】

【0049】得られたキャリアDの比抵抗は2.00×※

## 5) キャリアE

- ・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400. 同和鉄粉(社製)) 5000部
- ・ジメチルシリコーンレジンS 360部
- ・エチルシリケート40 (コルコート(株)) 96部



(7)		特開2001-27829
11	12	
・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液)	16.8部	
【0051】	＊	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
【化7】	＊	【0052】
・γアミノプロピルトリエトキシシラン	9.7部	
(KBE903. 信越化学工業(株))		
【0053】得られたキャリアEの比抵抗は2.00×	※た。	
10 <sup>15</sup> Ω・cmで、流動度は35.7秒/50gであつ※	【0054】	
6) キャリアF		
・マグネタイトキャリア芯材 (SM-400. 同和鉄粉(社製))	5000部	
・エチルシリケート40 (コルコート(株))	240部	
・下記に示す錫触媒T (10%含有のトルエン溶液)	16.8部	
【0055】	★	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
【化8】	★	【0056】
・γアミノプロピルトリエトキシシラン	6.0部	
(KBE903. 信越化学工業(株))		
【0057】得られたキャリアFの比抵抗は3.16×	☆た。	
10 <sup>15</sup> Ω・cmで、流動度は28.9秒/50gであつ☆	【0058】	
【トナーの作成】		
・ポリエステル樹脂A	60部	
(酸化27. 1mg KOH/g, 軟化点147.2℃, ガラス転移点60.4℃. THF不溶分27.1%)		
・ポリエステル樹脂B	40部	
(酸化9. 5mg KOH/g, 軟化点100.2℃, ガラス転移点62.4℃. THF不溶分0%)		
・カルナバワックス (融点82℃. 酸価2)	3部	
・カーボンブラック (#44; 三菱化成製)	8部	
・含クロムモノアゾ錯体	3部	
【0059】上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中 で十分攪混混合した後、ロールミルで130~140℃ の温度で約30分間加熱熔融し、室温まで冷却後、得ら れた混雑物をジェットミルで粉碎分級した。このトナー の数平均分子量(Mn)は2600. 分子量1000以下 の分子の割合は43個数%であった。更に添加剤(R 972日本アエロジル社製)をトナー100部に対して 0.5部添加し、ヘンシェルミキサーで攪拌混合後メッ シュを通して大粒径の粒子を削除し最終トナーを得た。 このトナーの重量平均粒径は5.7μm、長さ平均粒径 は4.4μmであった。	30	して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布か ら、トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径を求 めることができる。
【0060】トナーの粒径等の測定は、コールターカウ ンターTAA型(コールター社製)を用い、次のように して行なった。まず、電解水溶液100~150ml中 に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼ ンスルホン酸塩)を0.1~5ml加える。ここで、 電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl 水溶液を調製したもので、例えばISOTON-11 (コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試 料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超 音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定 装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャ ーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定	40	【0061】この測定器においては、測定粒子径範囲区 分が予め定められており、これをチャンネルと称し、こ の測定粒子径範囲区分を測定者が選択して全ての測定値 が自動的に算出される機能を有している。
		【0062】上記のトナーの粒径等の測定においては、 チャンネルとして、2.00~2.52μm未満; 2. 52~3.17μm未満; 3.17~4.00μm未 満; 4.00~5.04μm未満; 5.04~6.35 μm未満; 6.35~8.00μm未満; 8.00~1 0.10μm未満; 10.10~12.70μm未満; 12.70~16.00μm未満; 16.00~20. 20μm未満; 20.20~25.40μm未満; 2 5.40~32.00μm未満; 32.00~40.3 0μm未満の13個のチャンネルを選択し、粒径2.0 0μm以上乃至40.30μm未満の粒子を対象として 測定した。測定によって得られた詳細データを参考のた めに表1に示す。
		【0063】
		【表1】

(8)

特開2001-27829

13

14

チャンネル番号 i	サイズ範囲		代表粒径 D <sub>i</sub>	粒子数 n <sub>i</sub>	信頼分布 n <sub>i</sub> /N×100	体積分布 D <sub>i</sub> <sup>3</sup> ×n <sub>i</sub> / Σ(D <sub>i</sub> <sup>3</sup> ×n <sub>i</sub> )
1	1.28	1.89	1.41	0	0.00	0.00
2	1.89	2.00	1.78	0	0.00	0.00
3	2.00	2.62	2.24	2046	6.82	0.68
4	2.62	3.17	2.89	3390	11.30	2.28
5	3.17	4.00	3.56	6918	23.04	9.28
6	4.00	5.04	4.49	8704	29.01	23.25
7	5.04	6.36	5.66	6609	21.70	34.77
8	6.36	8.00	7.18	2136	7.12	22.81
9	8.00	10.10	8.98	283	0.93	6.09
10	10.10	12.70	11.81	17	0.06	0.73
11	12.70	16.00	14.25	2	0.01	0.17
12	16.00	20.20	17.96	0	0.00	0.00
13	20.20	25.40	22.88	0	0.00	0.00
14	25.40	32.00	28.51	0	0.00	0.00
15	32.00	40.80	35.92	0	0.00	0.00
16	40.80	50.80	45.25	0	0.00	0.00
Σ				30000		

↑  
N

i : チャンネル番号

D<sub>i</sub> : 各チャンネルの代表粒径n<sub>i</sub> : 各チャンネルの粒子カウント数

N : 粒子カウントの総数

D<sub>1</sub> : 長さ平均粒径D<sub>4</sub> : 重量平均粒径 $D_1 = \Sigma (D_i \times n_i) / N = 4.4 (\mu m)$  $D_4 = \Sigma (D_i^4 \times n_i) / \Sigma (D_i^3 \times n_i) = 5.7 (\mu m)$ 

【0064】<XPSによるキャリア粒子表面の原子数測定方法>XPS測定装置としては、VG社製ESCALAB、200-X型、X線光電子分光装置を用いる。測定条件は、下記条件である。

X線源 Mg Kα (300W)

分析領域 2×3mm

【0065】&lt;キャリア粒度分布の測定&gt;

&lt;磁気特性測定手順&gt;

1. 使用器材

1) 直流磁化特性自動記録装置

2) 電磁石形磁化器

3) ピックアップコイル (B&amp;Hコイル)

4) 資料セル (アクリル樹脂製)

5) 電子天秤 最小目盛り 1mg

2. 測定方法

1) 直流磁化特性自動記録装置、電磁石形磁化器、ピックアップコイルを強磁性体のヒステリシスループが測定できるようにセットする。

2) 試料をセルにタップしながら充填し、一杯になったらセルの上に盛り上がった余分の試料をセルの上端と同じ高さで払いのける。

3) セル体積と空の試料セルの重量を前もって測定しておき、充填された試料の重量を10mgの単位まで秤量する。重量よりタップ密度ρ (g/cm<sup>3</sup>) を求める。

\* マイクロトラック (LEEDS&amp;NORTHROP製 Type 7995)

1) 電源ON、LASER ON、ROTAR ON

20 2) サンプルチェンバーを水で十分に洗浄する。

3) SET ZERO→BACK GROUNDの1の値が0.01以下であることを確認。0.01以上の場合は2)に戻る。

4) dV CHECKを押し、サンプルチェンバーに試料を投入する。このとき、dV値が飽和した所より70~90%の値を示す投入量が適切である。

5) CANCELを押し。

6) RUN TIMEを入力。

7) RUNで回数を入力。

8) SAMPLE IDを入力。

30 9) RUNを押し測定開始。

10) 測定後サンプルチェンバーを洗浄し、dV値が0であることを確認。

\* 【0066】

横河北辰電機製 Type 3257-36

横河北辰電機製 Type 3261-15

横河北辰電機製 Type 3261-20

4) ピックアップコイルに試料セルをつけ磁化器にセットする。

5) 自動記録装置のレンジ及びスケーラーの設定を行ない、操作手順に従いX-Yレコーダーにヒステリシスループを描く。

6) 通常では1000 Oeと10000 Oeの境界について測定する。但し、残留磁化、保磁力、透磁率の値は通常1000 Oeのループから読み取る。

【0067】<トナー分子量の測定方法>トナーの平均個数分子量MnはGPC (gel permeation chromatog

(9)

特開2001-27829

15

raphy) によって以下の条件で測定した。

装置:GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム:KF801~807 (ショデックス社製)

温度:40℃

溶媒:THF (テトラヒドロフラン)

流速:1.0ml/分

試料:濃度0.05~0.6%の試料を0.1ml注入  
以上の条件で測定したトナー樹脂の分子重分布から単分  
散ポリスチレン標準試料により作成した分子重校正曲線  
を使用してトナーの平均個数分子重 $M_n$ を算出した。

【0068】<実験例1> (キャリアAの使用、実施例  
1. 2. 3. 比較例1. 2.)

上記トナー4.0重量部と上記キャリアA 96.0重  
量部とをターブラ T2C型にて混合攪拌し二成分現像  
剤を得た。この二成分現像剤500gを(株)リコー製\*

16

\*IMAGIO MF4570改造機<sup>1)</sup>の現像装置にセッ  
トし、潜像担持体表面と現像剤担持体表面との間隔(P  
Gという)を、0.5mm (実施例1)、0.4mm  
(実施例2)、0.3mm (実施例3)、0.7mm  
(比較例1)、0.6mm (比較例2)に設定し、かつ  
下記画像形成条件によって、画像評価を行なった。画像  
評価の結果は表2に記載した。PGを決めていくことで  
キャリア付着の個数が増加するものの、最大でも4個し  
かなく実質的な問題はなかった。またPG=0.5mm  
以下で十分な画像濃度が得られることを確認した。

(画像形成条件)

1) 帯電電位-950V、現像バイアス-600V、露  
光部電位-150V

【0069】

【表2】

	O/SI		2.78	
	N SI		0.05	
	比抵抗(ohm)		15.6	
			キャリア付着	画像濃度
比較例1	P	0.7mm	1	1.01
比較例2		0.6mm	2	1.15
実施例1		0.5mm	2	1.37
実施例2		0.4mm	2	1.46
実施例3		0.3mm	4	1.48

【0070】<実験例2> (キャリアBの使用、実施例  
4. 5. 6. 比較例3. 4.)

実験例1において、キャリアAの代わりにキャリアBを  
使用し、かつPGを、0.5mm (実施例4)、0.4  
mm (実施例5)、0.3mm (実施例6)、0.7mm※

※m (比較例3)、0.6mm (比較例4)に設定するこ  
と以外は同様にして、現像剤を作成し画像評価を行なっ  
た。画像評価の結果は表3に記載した。

【0071】

【表3】

	O/SI		3.15	
	N SI		0.04	
	比抵抗(ohm)		12.8	
			キャリア付着	画像濃度
比較例3	P	0.7mm	2	1.04
比較例4		0.6mm	2	1.22
実施例4		0.5mm	2	1.43
実施例5		0.4mm	3	1.51
実施例6		0.3mm	4	1.53

【0072】<実験例3> (キャリアCの使用、実施例  
7. 8. 9. 比較例5. 6.)

実験例1において、キャリアAの代わりにキャリアCを  
使用し、かつPGを、0.5mm (実施例7)、0.4  
mm (実施例8)、0.3mm (実施例9)、0.7mm

m (比較例5)、0.6mm (比較例6)に設定するこ  
と以外は同様にして、現像剤を作成し画像評価を行なっ  
た。画像評価の結果は表4に記載した。

【0073】

【表4】

(10)

特開2001-27829

17

18

	O/S1		3.17	
	N・S1		0.67	
	比抵抗(対数)		12.7	
			キャリア付着	画像濃度
比較例5	P G	0.7mm	1	1.09
比較例6		0.6mm	2	1.32
実施例7		0.5mm	2	1.47
実施例8		0.4mm	3	1.53
実施例9		0.3mm	4	1.56

【0074】＜実験例4＞（キャリアDの使用、比較例7、8、9、10、11。）

実験例1において、キャリアAの代わりにキャリアDを使用し、かつPGを、0.7mm（比較例7）、0.6mm（比較例8）、0.5mm（比較例9）、0.4mm（比較例10）、0.3mm（比較例11）に設定すること以外は同様にして、現像剤を作成し画像評価を行った。画像評価の結果は表5に記載した。ここではP\*

\*Gを狭めていくと急激にキャリア付着の個数が増大し、画像部が白抜けするという異常画像が多発した。よって、ここではPGを0.5mm以下に設定することができないために十分に画像濃度が得られる組合せが得られなかった。

【0075】

【表5】

	O/S1		1.66	
	N・S1		0.09	
	比抵抗(対数)		13.3	
			キャリア付着	画像濃度
比較例7	P G	0.7mm	1	1.03
比較例8		0.6mm	3	1.19
比較例9		0.5mm	8	1.40
比較例10		0.4mm	10	1.49
比較例11		0.3mm	15	1.51

【0076】＜実験例5＞（キャリアEの使用、比較例12、13、14、15、16。）

実験例1において、キャリアAの代わりにキャリアEを使用し、かつPGを、0.7mm（比較例12）、0.6mm（比較例13）、0.5mm（比較例14）、0.4mm（比較例15）、0.3mm（比較例16）に設定すること以外は同様にして、現像剤を作成し画像

評価を行なった。画像評価の結果は表6に記載した。ここではPGを狭めていってもキャリア付着に起因する画像部白抜けはほとんど見られなかった。但し、どんなにPGを狭めても十分な画像濃度が得られる領域はなかった。

【0077】

【表6】

(11)

特開2001-27829

19

20

	O/Si		2.40	
	N Si		0.05	
	比抵抗 (μΩ)		16.3	
			キャリア付着	画像濃度
比較例12	P G	0.7mm	0	0.86
比較例13		0.6mm	0	0.98
比較例14		0.5mm	0	1.09
比較例15		0.4mm	1	1.23
比較例16		0.3mm	2	1.27

【0078】＜実験例6＞（キャリアFの使用、比較例17、18、19、20、21。）

実験例1において、キャリアAの代わりにキャリアFを使用し、かつPGを、0.7mm（比較例17）、0.6mm（比較例18）、0.5mm（比較例19）、0.4mm（比較例20）、0.3mm（比較例21）に設定すること以外は同様にして、現像剤を作成し画像評価を行なった。画像評価の結果は表7に記載した。こ

\*ここではPGを狭めていくと急激にキャリア付着の個数が増大し、画像部が白抜けするという異常画像が多発した。よって、ここではPGを0.5mm以下に設定することができないために充分に画像濃度が得られる組合せが見つからなかった。

【0079】

【表7】

	O/Si		3.52	
	N Si		0.05	
	比抵抗 (μΩ)		8.5	
			キャリア付着	画像濃度
比較例17	P G	0.7mm	2	1.11
比較例18		0.6mm	4	1.34
比較例19		0.5mm	8	1.49
比較例20		0.4mm	10	1.55
比較例21		0.3mm	15	1.56

【0080】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明から明らかなように、本発明の条件を満たすことにより、現像能力が高く、かつキャリア付着等が発生せず、白抜けのような異常画像のない高品位な画像を形成しうる電子写真画像形成方法、電子写真画像形成装置、電子写真用二成分現像剤および電子写真用キャリア、および該現像剤が収納された容器が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のキャリア比抵抗の測定に用いる装置の

概略図である。

【符号の説明】

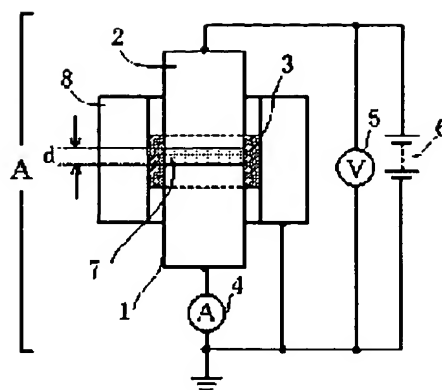
- 1 下部電極
- 2 上部電極
- 3 絶縁物
- 4 電流計
- 5 電位計
- 6 電源
- 7 サンプル
- 8 ホルダー

40

(12)

特開2001-27829

【図1】




---

 フロントページの続き

(72)発明者 杉山 明美  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72)発明者 樋口 博人  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

(72)発明者 杉山 恒心  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 Fターム(参考) 2H005 BA06 CA12 EA01 EA10  
 2H077 AD06 AD35 AE06 BA07 EA03